

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/024624 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/04, 555-0011 大阪府 大阪市 西淀川区 竹島 5 丁目 7 番 1 2 号 Osaka (JP).  
C04B 35/52, C09K 3/10, F16J 15/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011224 (71) 出願人 (ドイツ, フランス, 英国についてののみ): オイ  
レス工業株式会社 (OILES CORPORATION) [JP/JP];  
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 3 日 (03.09.2003) 〒105-8584 東京都 港区 芝大門 1 丁目 3 番 2 号 Tokyo  
(JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 広瀬 芳明 (HI-  
ROSE, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒769-1102 香川県 三豊郡 詫  
間町 松崎 2 7 9 1 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP).  
松井 隆雄 (MATSUI, Takao) [JP/JP]; 〒769-1102 香川  
県 三豊郡 詫間町 松崎 2 7 9 1 東洋炭素株式会社内  
Kagawa (JP).
- (30) 優先権データ:  
特願2002-259402 2002 年 9 月 4 日 (04.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋  
炭素株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: FORMED EXFOLIATED GRAPHITE ARTICLE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 膨張黒鉛成形体及びその製造方法

	元素分析 G		J 被覆層 ( $\mu\text{m}$ )	可撓性 K		N 酸化消耗率 800°C 3時間 空气中 (mass%)
	H ホウ素 (mass%)	I リン (mass%)		L 縦方向 (回)	M 横方向 (回)	
A 実施例1	15	2	20	13	22	10
B 実施例2	1	0.1	2	15	23	30
C 実施例3	30	3	50	10	18	2
D 比較例1	15	0	18	13	20	50
E 比較例2	0	2	0.2	15	25	95
F 比較例3	0.5	0.05	0.1	15	27	98

A...EXAMPLE 1  
B...EXAMPLE 2  
C...EXAMPLE 3  
D...COMPARATIVE EXAMPLE 1  
E...COMPARATIVE EXAMPLE 2  
F...COMPARATIVE EXAMPLE 3  
G...ELEMENTAL ANALYSIS  
H...BORON (mass%)  
I...PHOSPHORUS (mass%)  
J...COATING LAYER ( $\mu\text{m}$ )  
K...FLEXIBILITY  
L...LONGITUDINAL DIRECTION (TIMES)  
M...TRANSVERSE DIRECTION (TIMES)  
N...RATE OF ATTRITION DURING OXIDATION, 800°C, 3 HR, IN AIR (mass%)

(57) Abstract: A formed exfoliated graphite article which comprises an oxidation-resistant coating layer formed at least in the surface layer portion thereof, preferably wherein the oxidation-resistant coating layer contains a boron element and a phosphorus element, the content of a boron element in the oxidation-resistant coating layer is 1 mass % or more, the content of a phosphorus element in the oxidation-resistant coating layer is 0.1 mass % or more, and the oxidation-resistant coating layer is formed in a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  or more.

(57) 要約: 本発明に係る膨張黒鉛成形体は、少なくとも表層部に耐酸化性被覆層が形成されてなり、前記耐酸化性被覆層がホウ素元素とリン元素とを含有するものである。前記耐酸化性被覆層中のホウ素元素の含有率が 1 mass % 以上であり、前記耐酸化性被覆層中のリン元素の含有率が 0

[続葉有]



(74) 代理人: 梶 良之, 外(KAJI, Yoshiyuki et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル 梶・須原特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

規則4.17に規定する申立て:

— ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

— ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB)の指定のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 膨張黒鉛成形体及びその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、耐酸化性に優れた膨張黒鉛成形体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

- 膨張黒鉛成形体は、天無黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛原料を濃硫酸、濃硝酸、過酸化水素等の強酸化剤等で処理して黒鉛層間化合物を形成し、この層間化合物が形成された黒鉛原料（酸処理黒鉛原料）を急激に加熱、例えば950℃以上の高温で1～10秒間処理して分解ガスを発生させそのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子を形成し、この膨張黒鉛粒子を結合材の存在下または不存在下で圧縮成形乃至ロール成形して製造される。このようにして製造された膨張黒鉛成形体は種々の優れた特性を有し、断熱材、クッション材等として使用される。また、同じくシート状にロール等で成形した膨張黒鉛シートもガスケット、パッキン、シーリングとして幅広い分野で使用されている。
- 10 15 20 25 近年、高温で使用する一般産業機器、例えば石油プラント等の産業用パッキンや自動車用ガスケットの需要が急増している。上記一般産業用パッキンや自動車用ガスケットは空気中（酸素含有雰囲気下）であってしかも600℃以上の高温下で使用するのでシート状で酸化消耗が少ない膨張黒鉛成形体が要求される。
- 出願人は、耐酸化性を向上させるために、膨張黒鉛シートにホウ酸エステル由来のホウ素成分を含有させるという技術の特公昭57-1

5046号で提案し、これをガスケットやパッキンとして試用したが、高温下でホウ素成分が分解・飛散してしまうという問題があった。

また、出願人は、膨張黒鉛シートに五酸化リンとリン酸塩を含有させて耐酸化性に優れた膨張黒鉛シートを製造する技術を国際公開WO 501/05703 A1で提案した。この提案に係る膨張黒鉛シートは約600℃の大気中では問題なく使用できるものの、それよりも高い温度域、例えば650℃以上になると空気中の酸素と結合する炭素の量が増加して酸化消耗率が急激に大きくなり、750℃以上では全く使用できないという問題があった。

10 本発明は、高温下、酸素含有雰囲気中でも酸化消耗が少ない膨張黒鉛成形体及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を加えた結果、膨張黒鉛シート中に耐酸化性被覆処理することにより高温の酸素含有雰囲気、さらに詳しく言えば、大気中750℃以上でも酸化消耗が少ない膨張黒鉛成形体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の膨張黒鉛成形体は、耐酸化性被覆層が形成されてなる。

20 また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化性被覆層がホウ素元素とリン元素を含有することが好ましい。

膨張黒鉛成形体にリン元素とホウ素元素の両方を含有させると、800℃における酸化消耗率を確実に30mass%以下とすることが可能となる。

25 また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、膨張黒鉛成形体にリン元素とホウ素元素を含有する溶液を接触させた後に、熱処理するも

のである。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、原料黒鉛にリン元素とホウ素元素を含有する溶液を接触させた後、膨張化处理し、成形するものである。

5

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例及び比較例の特性を示す表である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明に係る、耐酸化性皮膜層が形成され、耐酸化性に優れた膨張黒鉛成形体について説明する。本発明でいう膨張黒鉛成形体とは、原料となる黒鉛粉末に膨張化处理を施した膨張黒鉛をロール圧延機あるいは圧縮成形機等の成形手段でシート成形したシート状黒鉛やブロック状に成形された膨張黒鉛をも包含する概念である。少なくとも表層
- 15 部とは、表面近傍のみあるいは表面から芯部まで全体が耐酸化性被覆層で形成されている場合を包含する。耐酸化性とは、例えば酸素を含有する雰囲気、例えば大気中800℃における酸化消耗率が30mass%以下であるものとする。被覆層を形成するとは、膨張黒鉛成形体の表面のさらに上に所謂被膜を形成する場合や、膨張黒鉛成形体上に
- 20 に前述した被膜を形成するとともに一部膨張黒鉛成形体内部に含有（含浸）させる場合、あるいは膨張黒鉛成形体のある一定の深さにのみ含有（含浸）させる場合（芯部まで含浸させる場合あり）があり、これらはすべてを被覆層という概念に含まれるものと定義する。

- また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化性被覆層がホウ素元素とリン元素を含有することが好ましい。
- 25

膨張黒鉛成形体にリン元素とホウ素元素の両方を含有させると、8

00℃における酸化消耗率を確実に30mass%以下とすることが可能となる。リン元素のみ、あるいはホウ素元素のいずれか一方のみを含有する場合は、上記目的を達成することができない。

また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化性被覆層中の前記ホウ素元素の含有率が1mass%以上であることが好ましい。

ホウ素元素の含有率が1mass%未満であると、膨張黒鉛成形体に十分な耐酸化性を付与することができない。したがって、ホウ素元素の含有率は1～30mass%とすることがさらに好ましい。本発明でいう含有率(mass%)は、膨張黒鉛シートの質量とホウ素成分を含有する物質の質量とリン元素を含有する物質の質量を全体で100とし、そのうちの各成分の占める割合を%表示したものである。

また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化性被覆層中の前記リン元素の含有率が0.1mass%以上であることが好ましい。

リン元素の含有率が0.1mass%未満であると、膨張黒鉛成形体に十分な耐酸化性を付与することができない。したがって、リン元素の含有率は0.1～10mass%とすることがさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化被覆層が0.5μm以上形成されていることが好ましい。

被覆層が0.5μmよりも薄いと800℃における酸化消耗率を30mass%以下とすることができない。耐酸化性被覆層が1mmよりも厚いと、例えばシート状に成形した場合に可撓性を損なうので好ましくない。したがって、上述した耐酸化性被覆層は0.5～500μmとすることがさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化性被覆層中の前記ホウ素元素が、ホウ素単体、ホウ素炭化物、ホウ素塩化物、ホウ素フッ化物、ホウ素臭化物、ホウ素ヨウ化物、ホウ素窒化物、ホウ素酸化物

、ホウ素珪化物、ホウ素の有機化合物、ホウ素とリンを含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質に含有されるものであることが好ましい。

- 5 具体的にいえば、ホウ素、炭化ホウ素、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ珪酸等が例示できる。その中でも分解しにくい（分解温度が高い）炭化ホウ素、窒化ホウ素を使用することが耐酸化性を向上させる上でさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記ホウ素元素を含有する前記物質の平均粒子径が $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

- 10 平均粒子径が $200\mu\text{m}$ よりも大きいとホウ素化合物とホウ素化合物間の隙間が大きくなるのでその部分から酸素が通過し酸化開始の起点になるので好ましくない。したがって、ホウ素元素を含有する化合物の平均粒子径は $0.5\sim 50\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。

- 15 また、本発明の膨張黒鉛成形体は、前記耐酸化性被覆層中の前記リン元素が、リン単体、リン酸化物、リン炭化物、リン塩化物、リンフッ化物、リン臭化物、リン水酸化物、リン窒化物、リンケイ素化物、有機リン化合物、リンとホウ素を含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質に含有されるものであることが好ましい。

- 20 具体的にいえば、五酸化リン、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、重リン酸等のリン酸化物、炭化リン、三塩化リン、これらとリン化合物と他の金属あるいは非金属元素との化合物、例えば、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、重リン酸アルミニウム、重リン酸マグネシウム、  
25 重リン酸カルシウム等が例示できる。その中でも分解温度が高いリン酸アルミニウム、オルトリン酸、メタリン酸を使用することが耐酸化

性を向上させる上でさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体は、シート状成形体であることが好ましい。

シートの厚みは特に限定されるものではないが、例えば0.1～3  
5 mmのものをシートという。シートの厚みが0.1 mmよりも薄いと十分なシートとしての強度を得ることができず、3 mmよりも厚いと十分な不浸透性を得ることができない。シート状の膨張黒鉛に成形することにより、各種のパッキンやガスケット等として使用することが可能となる。

10 また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、膨張黒鉛成形体にリン元素とホウ素元素を含有する溶液を接触させた後に、熱処理するものである。

具体的にいえば、膨張処理を施した膨張黒鉛成形体に、リン元素を含有する化合物とホウ素元素を含有する化合物を、水、アルコール  
15 、アセトン等の溶媒に分散あるいは溶解した液（以下溶液という。）を膨張化黒鉛あるいは膨張黒鉛シートに噴霧・塗布等で接触させて含有させた後、熱処理することによって得られる。なお、この方法は膨張黒鉛成形体の表層部にのみ耐酸化性被覆層を形成したい場合に好適である。

20 また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、前記ホウ素元素を含有する物質が、ホウ素単体、ホウ素炭化物、ホウ素塩化物、ホウ素フッ化物、ホウ素臭化物、ホウ素ヨウ化物、ホウ素窒化物、ホウ素酸化物、ホウ素珪化物、有機ホウ素化合物、ホウ素とリンを含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質である  
25 ことが好ましい。

具体的に例示すると、ホウ素、炭化ホウ素、三塩化ホウ素、三フッ



化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ珪酸等が例示できる。その中でも分解しにくく（分解温度が高い）、且つ溶液に溶解あるいは分散させやすい炭化ホウ素、窒化ホウ素が好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、前記ホウ素元素を含む  
5 有する前記物質の平均粒子径が  $200\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

ホウ素元素を含有する化合物の平均粒子径が  $200\text{ }\mu\text{m}$  よりも大きくなると、溶液（水等に溶解あるいは分散）とした場合に粒子の分散性が低下するので好ましくない。平均粒子径は  $0.5\sim50\text{ }\mu\text{m}$  とす  
10 ることがさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、前記リン元素を含有する物質が、リン単体、リン酸化物、リン炭化物、リン塩化物、リンフッ化物、リン臭化物、リン水酸化物、リン窒化物、リンケイ化物、有機リン化合物、リンとホウ素を含む化合物のうちより選ばれる1つ  
15 の物質又は2つ以上の組合せに係る物質であることが好ましい。

具体的にいえば、五酸化リン、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、重リン酸等のリン酸化物、炭化リン、三塩化リン、これらとリン化合物と他の金属あるいは非金属元素との化合物、例えば、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム  
20 、リン酸カリウム、重リン酸アルミニウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸カルシウム等が例示できる。その中でも分解温度が高く、しかも水溶性に富むリン酸アルミニウム、オルトリン酸、メタリン酸を使用することがさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、熱処理温度が  $200^{\circ}\text{C}$   
25  $0^{\circ}\text{C}$  以上であることが好ましい。

熱処理温度が  $200^{\circ}\text{C}$  よりも低いと、理由は定かではないが、最終

的な酸化消耗率を低減させることができない。熱処理を行う雰囲気は空气中、不活性ガス雰囲気等が例示できるが特に限定されず、空气中で熱処理することが設備の簡素化あるいは経済性の面で好ましい。熱処理時の圧力も大気圧下、減圧下等が例示できるがやはり同様な理由で大気圧下で実施することが好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、原料黒鉛にリン元素とホウ素元素を含有する溶液を接触させた後、膨張化处理し、成形するものである。

具体的にいえば、リン元素を含有する化合物とホウ素元素を含有する溶液に原料黒鉛浸漬し、これを取り出して乾燥等を行った後、膨張化处理を行い、然る後にロール、圧縮成形機等で成形する。さらに、必要に応じてこの後に熱処理を施すことも可能である。なお、この方法は膨張黒鉛成形体の内部にまで耐酸化性を付与したい場合に好適である。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、前記ホウ素元素を含有する物質が、ホウ素単体、ホウ素炭化物、ホウ素塩化物、ホウ素フッ化物、ホウ素臭化物、ホウ素ヨウ化物、ホウ素窒化物、ホウ素酸化物、ホウ素珪化物、有機ホウ素化合物、ホウ素とリンを含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係るものであることが好ましい。

具体的に例示すると、ホウ素、炭化ホウ素、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ珪酸等が例示できる。その中でも分解しにくく（分解温度が高い）、且つ溶液に溶解あるいは分散させやすい炭化ホウ素、窒化ホウ素が好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、前記ホウ素元素を含有する前記物質の平均粒子径が $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい

。ホウ素元素を含有する化合物の平均粒子径が $200\mu\text{m}$ よりも大きくなると、溶液（水等に溶解あるいは分散）とした場合に粒子の分散性が低下するので好ましくない。平均粒子径は $0.5\sim 50\mu\text{m}$ とすることがさらに好ましい。

また、本発明の膨張黒鉛成形体の製造方法は、前記リン元素を含有する物質が、リン単体、リン酸化物、リン炭化物、リン塩化物、リンフッ化物、リン臭化物、リン水酸化物、リン窒化物、リンケイ化物、有機リン化合物、リンとホウ素を含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質であることが好ましい。

具体的にいえば、五酸化リン、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、重リン酸等のリン酸化物、炭化リン、三塩化リン、これらとリン化合物と他の金属あるいは非金属元素との化合物、例えば、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸カリウム、重リン酸アルミニウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸カルシウム等が例示できる。その中でも分解温度が高く、しかも水溶性に富むリン酸アルミニウム、オルトリン酸、メタリン酸を使用することがさらに好ましい。

本発明に係る膨張黒鉛成形体が酸化消耗率を低減できる（耐酸化性が向上）詳細なメカニズムについては不明であるが、おそらく、リン元素とホウ素元素が熱処理により化合してリンとホウ素の化合物として生成し、それによってリン元素単独あるいはホウ素元素を単独に添加して製造した膨張黒鉛成形体に比べて一層耐酸化性が向上するものと推測される。

なお、本発明は、上記の好ましい実施形態が種々組み合わされて実施することができる。また、本発明は上記の好ましい実施形態だけに

限定されない。本発明の精神と範囲から逸脱することのない様々な実施形態が他になされる。

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、これら実施例に限定されるものではない。

5 (実施例 1)

(1) 膨張化黒鉛の調製

まず、酸処理黒鉛（住金ケミカル（株）製）を  $1000^{\circ}\text{C}$  に加熱した膨張炉に投入して 200 倍に膨張化処理した。この膨張化黒鉛のかさ密度は  $0.003\text{ g/cm}^3$  であった。

10 (2) リン元素とホウ素元素含有溶液の調製

一方、平均粒子径  $30\text{ }\mu\text{m}$  の炭化ホウ素（共立マテリアル（株）製）を  $56\text{ g}$  と、オルトリン酸（和光純薬（株）製）  $14\text{ g}$  とを秤量し、 $200\text{ ml}$  の純水に分散させた。

(3) 膨張化黒鉛の秤量

15 (1) で製造した膨張化黒鉛  $280\text{ g}$  をプラスチックケースに入れる。

(4) ロールによる圧縮成形

膨張化させた黒鉛をロールで厚さ  $3\text{ mm}$ 、かさ密度  $0.17\text{ g/cm}^3$  のシートに圧縮成形した。そして、これに (2) で調製した溶液

20  $200\text{ ml}$  をスプレー機で噴霧した。

(5) 熱処理条件

(4) で得られた膨張黒鉛シートを  $700^{\circ}\text{C}$ 、空气中、大気圧下で熱処理し膨張黒鉛シートを製造した。その後、さらにロールで厚さ  $0.5\text{ mm}$  に圧延成形し、かさ密度を  $1.0\text{ g/cm}^3$  の膨張黒鉛シートを  
25 作製した。

(実施例 2)

実施例 1 で使用した平均粒子径  $30\ \mu\text{m}$  の炭化ホウ素  $5.6\ \text{g}$  と、  
同じく実施例 1 で使用したオルトリン酸  $1.1\ \text{g}$  とを秤量し、純水  $200\ \text{ml}$  に分散させ、膨張黒鉛に噴霧するリン元素の含有量を変更した。その他の条件 (1)、(3)、(4)、(5) は実施例 1 と同様な操作  
5 を行った。

(実施例 3)

実施例 1 で使用した炭化ホウ素  $11.2\ \text{g}$  と、同じく実施例 1 で使用したオルトリン酸  $2.1\ \text{g}$  とを秤量し、純水  $200\ \text{ml}$  に分散させ、膨張黒鉛に噴霧するリン元素とホウ素元素の含有量を変更した。その他  
10 の条件 (1)、(3)、(4)、(5) は実施例 1 と同様な操作を行い膨張黒鉛シートを製造した。

(比較例 1)

実施例 1 で使用した炭化ホウ素  $5.6\ \text{g}$  を純水  $200\ \text{ml}$  に分散させた。その他の条件 (1)、(3)、(4)、(5) は実施例 1 と同様な操作  
15 を行い膨張黒鉛シートを製造した。

(比較例 2)

実施例 1 で使用したオルトリン酸  $2.0\ \text{g}$  を秤量し、純水  $200\ \text{ml}$  に分散させた。その他の条件 (1)、(3)、(4)、(5) は実施例 1 と同様な操作を行い膨張黒鉛シートを製造した。

20 (比較例 3)

実施例 1 で使用した炭化ホウ素  $2.8\ \text{g}$  と実施例 1 で使用したオルトリン酸  $0.5\ \text{g}$  を秤量し、純水  $200\ \text{ml}$  に分散させた。その他の条件 (1)、(3)、(4)、(5) は実施例 1 と同様な操作を行い膨張黒鉛シートを製造した。

25 実施例 1 ～実施例 3 と比較例 1 ～比較例 3 で製造された膨張黒鉛シートについて下記の特性を調査した。

(1) 試料 50 g を 900℃ で 50 時間加熱、灰化し、灰分を XMA (エックス線マイクロアナライザー) 装置でリンとホウ素の存在状況を調査した。

(2) 電子顕微鏡で膨張黒鉛シート表面の被覆層の厚みを測定した。

5 (3) 可撓性は、国際公開 WO 01/05703 A1 に示す方法で測定した。

(4) 上記各膨張黒鉛シートを 25×25×0.5 (mm) に加工し、800℃ で 3 時間、電気炉内 (空気雰囲気) に放置し、電気炉に入れる前と電気炉で加熱した後の重量変化から酸化消耗率 (mass  
10 (%)) を算出した。

上記結果を第 1 図の表に示す。

この表から実施例 1 ~ 実施例 3 に係る膨張黒鉛シートは可撓性等を殆ど損なうことなく、しかも 800℃ における酸化消耗率は比較例に比べて格段に低いことがわかる。

15

#### 産業上の利用可能性

本発明に係る膨張黒鉛成形体は 800℃ 以上の高温下 (酸素が若干存在する) でも殆ど消耗がなく、高温で利用される一般産業機器、例えば石油プラント等の産業用パッキンや自動車用ガスケット等のよう  
20 に、広汎な用途が期待できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも表層部に耐酸化性被覆層が形成されてなる膨張黒鉛成形体。
2. 前記耐酸化性被覆層がホウ素元素とリン元素とを含有する請求  
5 の範囲第1項に記載の膨張黒鉛成形体。
3. 前記耐酸化性被覆層中の前記ホウ素元素の含有率が1 m a s s %以上である請求の範囲第2項に記載の膨張黒鉛成形体。
4. 前記耐酸化性被覆層中の前記リン元素の含有率が0. 1 m a s s %以上である請求の範囲第2項に記載の膨張黒鉛成形体。
- 10 5. 前記耐酸化性被覆層が0. 5  $\mu$  m以上形成されている請求の範囲第2項に記載の膨張黒鉛成形体。
6. 前記耐酸化性被覆層中の前記ホウ素元素が、ホウ素単体、ホウ素炭化物、ホウ素塩化物、ホウ素フッ化物、ホウ素臭化物、ホウ素ヨウ化物、ホウ素窒化物、ホウ素酸化物、ホウ素珪化物、ホウ素の有機  
15 化合物、ホウ素とリンを含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質に含有される請求の範囲第3項に記載の膨張黒鉛成形体。
7. 前記ホウ素元素を含有する前記物質の平均粒子径が200  $\mu$  m以下である請求の範囲第6項に記載の膨張黒鉛成形体。
- 20 8. 前記耐酸化性被覆層中の前記リン元素が、リン単体、リン酸化物、リン炭化物、リン塩化物、リンフッ化物、リン臭化物、リン水酸化物、リン窒化物、リンケイ素化物、有機リン化合物、リンとホウ素を含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質に含有される請求の範囲第4項に記載の膨張黒鉛成形体。
- 25 9. 前記膨張黒鉛成形体がシート状成形体である請求の範囲第5項に記載の膨張黒鉛成形体。

10. 膨張黒鉛成形体にリン元素とホウ素元素を含有する溶液を接触させた後、熱処理する膨張黒鉛成形体の製造方法。

11. 前記ホウ素元素を含有する物質が、ホウ素単体、ホウ素炭化物、ホウ素塩化物、ホウ素フッ化物、ホウ素臭化物、ホウ素ヨウ化物、  
5 ホウ素窒化物、ホウ素酸化物、ホウ素珪化物、有機ホウ素化合物、ホウ素とリンを含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質である請求の範囲第10項に記載の膨張黒鉛成形体の製造方法。

12. 前記ホウ素元素を含有する前記物質の平均粒子径が200  $\mu$   
10 m以下である請求の範囲第11項に記載の膨張黒鉛成形体の製造方法。

13. 前記リン元素を含有する物質が、リン単体、リン酸化物、リン炭化物、リン塩化物、リンフッ化物、リン臭化物、リン水酸化物、リン窒化物、リンケイ化物、有機リン化合物、リンとホウ素を含む化  
15 合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質である請求の範囲第10項に記載の膨張黒鉛成形体の製造方法。

14. 前記熱処理の温度が200℃以上である請求の範囲第10項に記載の膨張黒鉛成形体の製造方法。

15. 原料黒鉛にリン元素とホウ素元素を含有する溶液を接触させた後、膨張処理し、成形する膨張黒鉛成形体の製造方法。  
20

16. 前記ホウ素元素を含有する物質が、ホウ素単体、ホウ素炭化物、ホウ素塩化物、ホウ素フッ化物、ホウ素臭化物、ホウ素ヨウ化物、ホウ素窒化物、ホウ素酸化物、ホウ素珪化物、有機ホウ素化合物、ホウ素とリンを含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以  
25 上の組合せに係る物質である請求の範囲第15項に記載の耐酸化性を有する膨張黒鉛成形体の製造方法。



17. 前記ホウ素元素を含有する前記物質の平均粒子径が  $200\ \mu\text{m}$  以下である請求の範囲第16項に記載の膨張黒鉛成形体の製造方法。

18. 前記リン元素を含有する物質が、リン単体、リン酸化物、リン炭化物、リン塩化物、リンフッ化物、リン臭化物、リン水酸化物、リン窒化物、リンケイ化物、有機リン化合物、リンとホウ素を含む化合物のうちより選ばれる1つの物質又は2つ以上の組合せに係る物質である請求の範囲第15項に記載の膨張黒鉛成形体の製造方法。

## 第1図

	元素分析		被覆層 ( $\mu\text{m}$ )	可撓性		酸化消耗率 800℃ 3時間 空气中 (mass%)
	ホウ素 (mass%)	リン (mass%)		縦方向 (回)	横方向 (回)	
実施例1	15	2	20	13	22	10
実施例2	1	0.1	2	15	23	30
実施例3	30	3	50	10	18	2
比較例1	15	0	18	13	20	50
比較例2	0	2	0.2	15	25	95
比較例3	0.5	0.05	0.1	15	27	98

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/11224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/04, C04B35/54, C09K3/10, F16J15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/04, C04B35/54, C09K3/10, F16J15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS, WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-130626 A (Nichias Corp.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims (Family: none)	1 2-14
X Y	JP 10-226573 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Example 1 (Family: none)	1 2-14
X Y	JP 60-247041 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 December, 1985 (06.12.85), Claims (Family: none)	1 2-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:          "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance          "E" earlier document but published on or after the international filing date          "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)          "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means          "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention          "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone          "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art          "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
11 December, 2003 (11.12.03)

Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11224

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 55-080711 A (Teruhisa KONDO), 18 June, 1980 (18.06.80), Claims & US 4244934 A	1 2-9,15-18
X Y	JP 52-035205 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 March, 1977 (17.03.77), Claims (Family: none)	1 2-9,15-18
X Y	EP 1211221 A1 (TOYO TANSO CO., LTD.), 05 June, 2002 (05.06.02), Examples 1 to 20 & WO 01/05703 A1	1 2-9,15-18
A	JP 52-082912 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 11 July, 1977 (11.07.77), Claims; examples 4 to 5 (Family: none)	1-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/04, C04B35/54, C09K3/10, F16J15/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/04, C04B35/54, C09K3/10, F16J15/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-130626 A (ニチアス株式会社) 1998. 05. 19, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1 2-14
X Y	JP 10-226573 A (株式会社いすゞセラムックス研究所) 1998. 08. 25, 実施例 1, (ファミリーなし)	1 2-14
X Y	JP 60-247041 A (日立化成工業株式会社) 1985. 12. 06, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1 2-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘



4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 55-080711 A (近藤照久) 1980. 06. 18, 特許請求の範囲, & US 4244934 A	1 2-9, 15-18
X Y	JP 52-035205 A (日立化成工業株式会社) 1977. 03. 17, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1 2-9, 15-18
X Y	EP 1211221 A1 (TOYO TANSO CO., LTD.) 2002. 06. 05, 実施例 1 ~ 20, & WO 01/05703 A1	1 2-9, 15-18
A	JP 52-082912 A (日本カーボン株式会社) 1977. 07. 11, 特許請求の範囲, 実施例 4 ~ 5, (ファミリーなし)	1-18